

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-187884

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

(21)Application number : 10-362829

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.1998

(72)Inventor : HARIGAI MASATO

KINOSHITA MIKIO

DEGUCHI KOJI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an S/N and a jitter characteristic and to cope with a DVD-R and a blue laser or the like by executing recording by utilizing a phenomenon wherein density of an element composing a first recording layer is inverted with density of an element composing a second recording layer owing to irradiation by laser beams.

SOLUTION: An element of material of a first recording layer is expressed with A and an element of material of a second recording layer thereon is expressed with B. When both layers are not irradiated with recording laser beams, density of a base side element A is major and density of the element B being a second layer thereon is major. When a film thickness of the first recording layer and the same of the second recording layer are respectively limited to the range of 100-250 Å and 50-200 Å and both layers are irradiated with the laser beams, mutual diffusion rapidly progresses, density distribution is inverted, the upper layer is replaced by the lower layer in appearance, density of the base side element B becomes minor and density of the element A thereon becomes major, and recording becomes possible. When a valence of a recording material of the first and second recording layers is respectively expressed with X and Y, activation energy of the element is reduced by using an element of $1 \leq X-Y \leq 3$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-187884

(P2000-187884A)

(43) 公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
G 1 1 B 7/24	5 2 2	G 1 1 B 7/24	5 2 2 Z 5 D 0 2 9
			5 2 2 A
			5 2 2 D

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-362829

(22) 出願日 平成10年12月21日(1998.12.21)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 針谷 真人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 木下 幹夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 記録前後における反射率の差が大きく、S/N比がよく、しかもジッター特性が良好であり、D VD-Rや青色レーザー等にも対応でき、記録マークの消去の可能性が全くなく、耐候性にも優れたライトワンス型光記録媒体を提供する。

【解決手段】 第1、第2の記録層からなり、レーザー光の照射により第1の記録層を構成する元素の濃度と第2の記録層を構成する元素の濃度が逆転する現象を利用して記録を行うことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ライトワンス型光記録媒体において、記録層が記録媒体の基板側に設けた第1の記録層とその上に設けた第2の記録層の2層からなり、レーザ光の照射により第1の記録層を構成する元素の濃度と第2の記録層を構成する元素の濃度が逆転する現象を利用して記録を行うことを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 第1の記録層の記録材料の元素の原子価をX、第2の記録層の記録材料の原子価をYとするとき、 $1 \leq X - Y \leq 3$ なる関係を有するものとし、元素の拡散の活性化エネルギーを低下させることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 第1の記録層の原子価Xの元素はSb、Ge、Bi、Te、Se、Siから選ばれた少なくとも1種類であり、第2の記録層の原子価Yの元素は、In、Al、Gaから選ばれた少なくとも1種類である請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】 第1の記録層の膜厚が100Å～250Å、第2の記録層の膜厚が50Å～200Åである請求項2又は3に記載の光記録媒体。

【請求項5】 第1の記録層の原子価Xの元素に添加元素として、Nd、Gd、N、Ar、F、Cl、I、Na、Kの少なくとも1種類が含有される請求項2ないし4のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項6】 添加元素の添加量を原子価Xの元素に対してxat%としたとき、 $0.3 \leq x \leq 3.0$ である請求項5記載の光記録媒体。

【請求項7】 基板上及び/又は第2の記録層上に誘電体層を設けてなる請求項1記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ライトワンス型の光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】ライトワンス型の記録媒体としては、レーザ照射により媒体にビット（穴）をあける方法や、相変化や合金化等による構造変化を生じさせて反射率を変化させて情報を記録させる方法が提案されている。例えばビット方式の場合はTe膜を用いた検討が進み、その中で耐環境性を改善するためにSeやCを添加した案やCS₂-Te膜の検討も進められた（以上、記録・記憶技術ハンドブック（P543～546）丸善）。一方、相変化方式としては、TeO_x及びこれらにGe、Sn、Pd等を添加した案も提案されている（記録・記憶技術ハンドブック（P546））。又、合金化による方法としては（Ge、Si、Sn）の元素群から選択された少なくとも一種類の元素と（Au、Ag、Al、Cu）の元素群から選択された少なくとも一種類の元素とを主成分とする合金を記録層として、これにレーザ光を照射して、合金の原子配列を変化させて、反射率の変化を利

用する方法や、これらの2つの元素群を各々積層したものを記録層としてレーザ照射することにより、照射部を合金化させる方法（特開平4-226784）が提案されえいる。又、2層による方法としては、Sb₂Se₃とBi₂Te₃を記録層とする方法もある（光記録技術と材料、P94、シーエムシー）。

【0003】しかしながら、上の特開平4-226784に開示されている合金化による方法は、レーザ照射による反射率の変動が少なく、十分な記録特性を確保できない。又、Sb₂Se₃とBi₂Te₃を積層化してこれを記録膜とする案はSb₂Se₃の結晶と非晶間の相転移を利用するものであり、時としてデータを消去してしまう危険性がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述に示されたライトワンス型記録媒体は、ビット方式、相変化方式、合金化方式等、それぞれの特徴を有するが、耐環境性、記録特性、記録マークの保存性等にそれぞれ問題を有する。この発明は、従来技術における問題点を解決するためになされたものであり、記録前後における反射率の差が大きくS/N比がよく、しかもジッター特性が良好であり、DVD-Rや青色レーザ等にも対応でき、記録マークの消去の可能性が全くなく、耐候性にも優れたライトワンス型光記録媒体を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明は下記の各項よりなる。

【0006】（1）ライトワンス型光記録媒体におい

て、記録層が記録媒体の基板側に設けた第1の記録層とその上に設けた第2の記録層の2層からなり、レーザ光の照射により第1の記録層を構成する元素の濃度と第2の記録層を構成する元素の濃度が逆転する現象を利用して記録を行うことを特徴とする光記録媒体。

【0007】（2）第1の記録層の記録材料の元素の原子価をX、第2の記録層の記録材料の原子価をYとするとき、 $1 \leq X - Y \leq 3$ なる関係を有するものとし、元素の拡散の活性化エネルギーを低下させることを特徴とする前記（1）記載の光記録媒体。

【0008】（3）第1の記録層の原子価Xの元素はSb、Ge、Bi、Te、Se、Siから選ばれた少なくとも1種類であり、第2の記録層の原子価Yの元素は、In、Al、Gaから選ばれた少なくとも1種類である前記（2）記載の光記録媒体。

【0009】（4）第1の記録層の膜厚が100Å～250Å、第2の記録層の膜厚が50Å～200Åである前記（2）又は（3）に記載の光記録媒体。

【0010】（5）第1の記録層の原子価Xの元素に添加元素として、Nd、Gd、N、Ar、F、Cl、I、Na、Kの少なくとも1種類が含有される前記（2）な

いし(4)のいずれかに記載の光記録媒体。

【0011】(6)添加元素の添加量を原子価Xの元素に対して $xat\%$ としたとき、 $0.3 \leq x \leq 3.0$ である前記(5)記載の光記録媒体。

【0012】(7)基板上及び又は第2の記録層上に誘電体層を設けてなる前記(1)記載の光記録媒体。

【0013】以下に本発明を詳細に説明する。

【0014】上述のように本発明は、ライトワンス型の光記録媒体において、その記録層が2層から成り、レーザー光をその記録層に照射することにより、その各々の記録層を構成する元素が相互拡散する結果、その各元素の濃度分布が逆転する現象を利用することにある。即ち、基板側に設けられた第一層の記録層の記録材料の元素をA、そしてその上に設けられた第二層の記録層の記録材料の元素をBとすると、レーザー照射前は、基板側は元素Aの濃度が主であり、その上の第二層となると元素Bの濃度が主となっている。そして、この2層の各々の記録材料をある条件のものを選択し、かつその各々の記録層の膜厚を限定するとレーザー光を照射した後、相互拡散が急激に進行して、基板側に元素Bの濃度が、そしてその上側に元素Aの濃度が主となってその濃度分布が逆転する現象が生じる。このためにみかけ上、2層の記録層が入れかわった状態になる。従って、レーザー光の照射前後で大きな光学的な変化が得られるために記録が可能となる。但し、この現象は不可逆のため、誤って再度光を照射しても、もとにもどることはないために、記録マークが消去されることはないので安定したマークが得られる。そして、このような濃度の逆転現象を実現するためには、2層の記録層において、基板側に設けられた第一の記録層を構成する記録材料の元素の原子価をXとし、又、その第一の記録層の上に設けられる第二の記録層を構成する記録材料の元素の原子価をYとする時、その原子価の差 $X-Y$ が1から3の間にある元素、例えばXとしては、Sb、Ge、Bi、Te、Se、Siから選ばれた少なくとも1種の元素を、そしてYとしては、In、Al、Gaから選ばれた少なくとも1つの元素を選択して、各々の層の記録材料とすることと、その記録層の膜厚が第一の記録層の膜厚が $100\text{\AA} \sim 250\text{\AA}$ 、好ましくは $150\text{\AA} \sim 200\text{\AA}$ であり、第二の記録層の膜厚が $50\text{\AA} \sim 200\text{\AA}$ 、好ましくは 100\AA とする必要がある。この理由は今のところ明確ではないが、2層の各々の記録材料の原子価の差 $X-Y$ を1から3とすることにより、拡散の活性化エネルギーを低下させることが可能となり、相互拡散が促進されるのではないと思われる。又、膜厚をこの範囲にすることにより元素の拡散距離を小さくすることができるために、レーザー照射後、短時間で2層の記録材料の濃度分布が逆転するものと思われる。この膜厚より厚いと濃度の逆転現象は短時間では起こり得ない。但し、拡散は生じるためにある程度の光学的変化はレーザー照射により認められる

が、光記録媒体としての良好なデスク特性は得ることができない。又、第一の記録層の記録材料としてのSb、Ge、Bi、Te、Se、Siには添加物として、H、Ne、N、Na、K、Ca、Cl、Br、I等を添加して、拡散効率を向上させることができる。その原因は不明であるが、これらの元素は比較的原子半径が大きいいため、これが起因している可能性がある。又、これらの添加物の量は 0.3 から $3.0at\%$ の間であることが望ましい。又、この2層タイプの記録材料は、レーザを基板から照射して記録を行った場合、その反射率は低い方から高い方に変化するlow to highといわれるモードであり、通常のコンパクトデスクのhigh to lowとは反対のモードとなる。従って、同一のモードとするためには、誘電体層を別に設けることにより光干渉を利用する必要がある。このためには、基板上か、あるいは必要に応じて記録層上に誘電体層を設ければ良い。この誘電体は、酸化物、硫化物、窒化物、又はこれらを組み合わせたものが用いられる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明の構成を図面を参照して具体的に説明する。図1はこの発明による光記録媒体の構成例を示すもので、案内溝を有する基板1の上に下部誘電体層2、記録層3、4、上部誘電体層5、が順次設けられている。

【0016】基板1の材料は通常、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂が用いられ、樹脂基板が成形性の点で好ましい。代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、加工性、光学特性などの点からポリカーボネート樹脂が好ましい。また、基板の形状はディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0017】誘電体層2および5は、各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、電子ビーム法等により形成できる。また、その膜厚はその機能、即ち、耐熱層、多重干渉層としての機能によっても異なるが、下部の誘電体層は $500 \sim 3000\text{\AA}$ 、好ましくは $800 \sim 2000\text{\AA}$ とするのがよい。また、上部誘電体層は、 $100 \sim 1000\text{\AA}$ 、好ましくは $150 \sim 350\text{\AA}$ とするのがよい。

【0018】先の記録層は、Sb、Ge、Bi、Te、Se、Siから選ばれた少なくとも1種類の元素を上記誘電体層と同様各種気相成長法を利用することができる。この時の第一の記録層の膜厚は、 $100 \sim 250\text{\AA}$ 、好ましくは $150 \sim 200\text{\AA}$ がよい。又、その上に設けられる第二の記録層は、In、Ga、Alから選ばれた少なくとも1種の元素を、上記同様の気相成長法で設けることができ、その膜厚は $50 \sim 200\text{\AA}$ 、好ましくは $50 \sim 100\text{\AA}$ とする必要がある。従って、記録層

の厚みは第1と第2の記録層は合計すると200～450Å、好ましくは200～300Å程度となる。これ以上の膜厚になるとレーザ照射による第一の記録層を構成する元素濃度と第二の記録層を構成する元素濃度の逆転現象は困難となる。

【0019】実施例

ピッチ0.74μm、深さ400Åの溝付き、厚さ0.6mm、直径120mmφのポリカーボネート基板上に表1に示す構成により、下部誘電体層、第一記録層1、第二記録層2、上部誘電体層を順次スパッタ法により積層した。

【0020】一方、ガラス基板上に異なった膜厚の記録層1、2を積層して、レーザ照射後の元素濃度の変化を評価するサンプルを作成した。又、ディスクの評価は記録マークのジッター値、記録前後の反射率、モジレーションによっている。ここで記録信号はEFMランダムパターン、記録線速は6m/sである。

【0021】実施例1～7は、下部及び上部誘電体層を設けていない。ここでは第一記録層にGe、Ge-Sb、Ge-Te、Ge-Biを用い、その膜厚は200Åに固定している。又、第二記録層は、In-Al合金*

を用いその膜厚を30Å、50Å、100Å、300Åとしている。即ち、実施例1は第一記録層として200ÅのGe-Biを、第二記録層として50ÅのIn-Al合金膜を用いる。又、実施例2は、第一記録層として200ÅのGe-Biを、第二記録層として100ÅのIn-Al合金膜を用いる。又、実施例3は、第一記録層として200ÅのGe-Biを、第二記録層として300ÅのIn-Al合金膜を用いる。又、実施例4は、第一記録層として200ÅのGe-Biを、第二記録層として30ÅのIn-Al合金膜を用いる。又、実施例5は、第一記録層として200ÅのGeを、第二記録層として100ÅのIn-Alを用いる。又、実施例6は、第一記録層として200ÅのGe-Sb膜を、第二記録層として100ÅのIn-Al合金膜を用いる。又、実施例7は、第一記録層として200ÅのGe-Te膜を、第二記録層として100ÅのIn-Al合金膜を用いる。以上の記録媒体は、基板上に第一及び第二記録層を設けたのみのものであり、極性をhigh to lowになるための誘電体層は設けていない。

【0022】

【表1】

層構成 成膜法	下部誘電体層	第一記録層	第二記録層	上部誘電体層	成膜法
	膜 厚 (Å)				
実施例1	-	Ge-Bi膜	In-Al合金膜	-	RF
	-	200	50	-	スパッタ
実施例2	-	Ge-Bi膜	In-Al合金膜	-	同上
	-	200	100	-	
実施例3	-	Ge-Bi膜	In-Al合金膜	-	"
	-	200	300	-	
実施例4	-	Ge-Bi膜	In-Al合金膜	-	"
	-	200	30	-	
実施例5	-	Ge膜	In-Al膜	-	"
	-	200	100	-	
実施例6	-	Ge-Sb膜	In-Al合金膜	-	"
	-	200	100	-	
実施例7	-	Ge-Te膜	In-Al合金膜	-	"
	-	200	100	-	
実施例8	ZnS・SiO ₂ 膜	Ge-Bi膜	In-Al合金膜	-	"
	1000	200	100	-	
実施例9	ZnS・SiO ₂ 膜	Ge-Bi膜	In-Al合金膜	ZnS・SiO ₂	"
	1000	200	100	250	
実施例10	ZnS・SiO ₂ 膜	Ge-Bi膜 (Na:0.5at%添加)	In-Al合金膜	ZnS・SiO ₂	"
	1000	200	100	250	
実施例11	ZnS・SiO ₂ 膜	Ge-Bi膜 (Nd:0.5at%添加)	In-Al合金膜	ZnS・SiO ₂	"
	1000	200	100	250	
実施例12	ZnS・SiO ₂ 膜	Ge-Bi膜 (Cl:0.5at%添加)	In-Al合金膜	ZnS・SiO ₂	"
	1000	200	100	250	

【0023】

【表2】

表 2

デスク 特性 実施例	記録パワー (mw)	ジッター σ/Tw (%)	反射率 (%)	モジュレー ション (%)	モード
実施例 1	6	10.1	31.0	42	low to high
	7	9.2	31.5	43	"
	8	10.3	31.5	43	"
	9	10.4	32.0	42	"
	10	10.5	32.0	43	"
実施例 2	9	13.5	18.2	40.0	low to high
	10	11.8	22.0	47.0	"
	11	10.5	23.3	47.3	"
	12	10.3	24.1	49.3	"
	13	9.6	24.2	50.1	"
実施例 3	10	23.2	17.2	50.0	low to high
	11	21.5	18.3	52.3	"
	12	19.2	20.1	58.1	"
	13	16.3	23.8	60.2	"
	14	12.4	24.5	62.1	"
実施例 4	6	11.1	12.1	30.2	low to high
	7	10.8	13.2	31.1	"
	8	10.3	15.3	33.3	"
	9	10.5	17.2	34.2	"
	10	10.7	18.1	35.3	"

【0024】

* * 【表3】

表 2 (つづき)

デスク 特性 実施例	記録パワー (mw)	ジッター σ/Tw (%)	反射率 (%)	モジュレー ション (%)	モード
実施例 5	10	12.2	21.1	43.2	low to high
	11	11.3	22.3	48.1	"
	12	10.8	23.2	50.3	"
	13	10.2	24.1	51.2	"
	14	9.4	24.3	52.1	"
実施例 6	9	13.1	17.4	41.0	low to high
	10	11.2	21.3	46.3	"
	11	10.3	22.9	49.3	"
	12	10.1	23.8	50.3	"
	13	9.4	24.1	51.1	"
実施例 7	9	12.2	18.3	48.3	low to high
	10	11.0	21.7	51.2	"
	11	10.3	23.2	52.3	"
	12	9.3	23.4	53.2	"
	13	9.0	23.8	53.8	"
実施例 8	9	13.1	31.1	51.3	high to low
	10	12.0	32.3	52.1	"
	11	11.2	32.8	52.8	"
	12	10.8	33.2	53.3	"
	13	10.1	33.6	53.7	"

【0025】

【表4】

表 2 (つづき)

デスク 特性 実施例	記録パワー (mw)	ジッター $\sigma/1\sigma$ (%)	反射率 (%)	モジュレーション (%)	モード
実施例9	9	13.3	34.1	57.2	high to low
	10	12.3	34.7	59.9	"
	11	11.6	35.0	60.8	"
	12	11.0	35.3	61.0	"
	13	10.2	35.6	61.3	"
実施例10	9	12.8	33.8	56.2	high to low
	10	11.5	34.4	58.9	"
	11	10.2	34.8	60.2	"
	12	9.3	35.0	60.9	"
	13	8.7	35.2	61.1	"
実施例11	9	12.5	34.0	55.8	high to low
	10	11.0	34.6	58.1	"
	11	9.9	35.0	59.7	"
	12	9.1	35.3	60.2	"
	13	8.5	35.5	60.8	"
実施例12	9	12.1	33.0	55.3	high to low
	10	10.9	34.3	56.7	"
	11	9.7	34.7	58.9	"
	12	9.0	35.0	60.2	"
	13	8.3	35.1	60.8	"

【0026】次に実施例8は、下部誘電体層として、ZnS-SiO₂を設けてモードをhigh to lowにしたものである。これは誘電体層を設けてこの膜厚と記録層の膜厚を調整しその干渉を利用することにより、反射率をhigh to lowにするものである。

【0027】実施例9は、下部誘電体層と併せて、上部誘電体層を設けてより干渉効果を利用しやすくした例である。又、実施例10はGe-Bi膜にNaを、実施例11はGe-Bi膜にNdを、実施例12はGe-Bi膜にClを添加したものである。

【0028】以上の実施例から、第二記録層の膜厚を厚くするほど、記録感度が低下し、300Åの厚みになると記録パワーが14mW以上ないと記録が困難となっている。又、逆に第二記録層の厚みが50Å以下になると反射率の急激に低下することがわかる。従って、第二記録層の厚みは50Åから200Åの間にあれば良好なディスク特性が得られる。又、第一記録層の厚みは200Åと固定しているが、100Åから250Åがよい。

【0029】又、誘電体を設けることにより、そのモードがlow to highからhigh to lowになることも確認された。さらに第一記録層のGe-Bi合金は、Na、Nd、Cl等の元素を添加することによりジッター特性が向上することがわかった。

【0030】一方、ガラス基板上に第一記録層としてGe膜を、第二記録層としてAl膜をそれぞれ150Å設け、これにレーザを照射して元濃度が逆転することを示したものを図2、3に示す。図2はレーザ照射前、図3

はレーザ照射後の膜をオージェ電子分光で解析したものである。

【0031】これよりレーザ照射前は自由表面でAl膜、ガラス基板側でGeの2層構成のものが、レーザ照射後は自由表面側でGeリッチ、ガラス基板側でAlリッチとなり、濃度が逆転していることがわかる。この現象は、第一記録層のGeが約250Å以下、第二記録層のAlが200Å以下でないと起こらない。又、自由表面側には、Alとの酸化膜としてのAl₂O₃が形成されていることもわかる。即ち、レーザ照射後の最表面のAlはAl₂O₃である。これはレーザ照射して分解することがないので、AlとGeの濃度の逆転現象がレーザ照射した後に起こってもそのままの形で最表面に残っている。

【0032】

【発明の効果】以上のように本発明における2層の記録膜において、その記録膜を構成する基板側に設けられた第一の記録層の記録材料の元素の原子価をX、その上に設けられた第二の記録層の記録材料の原子価をYとする等、この原子価の差X-Yが1≤X-Y≤3である元素材料、例えばXとしてSb、Ge、Bi、Te、Se、Siから選ばれた少なくとも1種の元素、YとしてIn、Al、Gaから選ばれた少なくとも1種の元素を各々記録材料として用いて、第一の記録層の膜厚を100Åから250Å、第二の記録層の膜厚を50Åから200Åとすることにより、レーザ照射することにより、元素の濃度の逆転現象を生じさせて記録することができ

る。

フロントページの続き

(72)発明者 出口 浩司

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 5D029 J803 J817 J835 VA01

THIS PAGE BLANK (USPTO)